

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-160059

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/02

(21)Application number : 10-335370

(71)Applicant : PARKER CORP
ASAHI RUBBER KK
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1998

(72)Inventor : NOMURA HISASHI
FUJIMOTO TETSUO
ETO HIROFUMI
MIZUNO TETSUSHI
ITO HARUHIRO
HATTORI TSUTOMU

(54) BAKING-CURABLE EMULSION COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of a blister accompanied by vaporization of internal water caused by the thermal history during baking cure and of a crack in a coating film caused by volume shrinkage, by compounding an aqueous emulsion resin having a specific gel fraction in a specific ratio.

SOLUTION: This aqueous emulsion coating material composition comprises 20-50 pts.wt. of an aqueous emulsion resin having a gel fraction of 93-97%. As the aqueous emulsion resin can be typically used a styrene-butadiene resin(SBR), and there can be also mentioned an acrylonitrile-butadiene resin (NBR), an acrylic resin and the like. The butadiene content in the SBR is preferably 35-40 wt.%. Into this coating material composition may be incorporated as additives fillers (e.g. calcium carbonate, pulp powder), anti-foaming agents (e.g. a process oil), thickening agents (e.g. a vinylpyrrolidone copolymer) and the like. The baking temperature of this coating material composition is at 70-130° C. This composition can be used as a substitute for a PVC to cope with environmental problems.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-160059
(P2000-160059A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 D 5/02

識別記号

F I
C 0 9 D 5/02

テマコード* (参考)
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-335370

(22) 出願日 平成10年11月26日 (1998. 11. 26)

(71) 出願人 391013106
株式会社パーカーコーポレーション
東京都中央区日本橋人形町2丁目22番1号
(71) 出願人 598109187
アサヒゴム株式会社
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(71) 出願人 000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(74) 代理人 100059258
弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

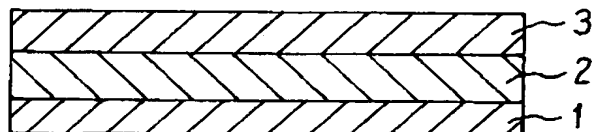
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼付硬化型エマルジョン塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来の焼付硬化型水性エマルジョン系塗料において、焼付硬化中の熱履歴による内部水分の蒸発に伴う塗膜膨れ（プリスター）や体積収縮による塗膜割れの発生並びに規定焼付後の塗膜内部に残る水分の経日蒸発による体積収縮による塗膜割れの発生を防止する。更に塩化ビニル樹脂は、焼却発生ガスとリサイクルの観点から問題になっており、その代替技術が求められている。

【解決手段】 前記課題を解決するため、本発明の水性エマルジョン塗料組成物は、ゲル分率が93～97%である水性エマルジョン樹脂を20～50重量部を含んで成る。更に本発明の塗膜の形成方法は、被塗物に、前記の水性エマルジョン塗料組成物を塗布し、次いで70～130℃の温度で5～30分焼付けし、硬化塗膜を形成することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル分率が93～97%である水性エマルジョン樹脂を20～50重量部含んでなる水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項2】 焼付温度が、70℃～130℃である、請求項1に記載の水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項3】 水性エマルジョン樹脂がスチレンブタジエン樹脂（SBR）、アクリロニトリルブタジエン樹脂（NBR）、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、およびアクリルースチレン共重合体から選ばれる少なくとも一種以上の物質である請求項1に記載する水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項4】 充填剤として炭酸カルシウム及び／又はパルプ粉を配合してなる、請求項1に記載の水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項5】 消泡剤として、プロセス油を配合してなる、請求項1に記載の水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項6】 増粘剤として、アクリル酸系ポリマーを配合してなる、請求項1に記載の水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項7】 SBR中のブタジエン含有量が、35～40重量%である、請求項3記載の水性エマルジョン塗料組成物。

【請求項8】 被塗物に、請求項1～7のいずれか1項に記載の水性エマルジョン塗料組成物を塗布し、次いで70～130℃の温度で5～30分焼付けし、硬化塗膜を形成することを特徴とする、塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】 この発明は、塗膜成分となる樹脂を水性エマルジョン系塗料において焼付けにより成膜せしめる焼付硬化型エマルジョン系塗料組成物に関する。更に、詳しくは本発明は、例えば自動車の車体床裏又はホイールハウス内に塗布し、耐チッピング性及び防錆等の各種性能を付与せしめることを目的とする、水性エマルジョン塗料組成物並びに該塗料組成物を用いた塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の常温乾燥型水性エマルジョン系塗料としては、合成ラテックス樹脂を主成分とする塗料が代表的である。しかしながら、このような従来の常温乾燥型水性エマルジョン塗料にあっては粒子周りの水分量が少なくなるとすぐに融着し膜を形成する。その為常温乾燥時においては表面にまず膜が形成される為、この表面膜の形成により内部水分の蒸発に伴う塗膜の膨れ（プリスター）や体積収縮による塗膜割れが発生していた。そこで、焼付硬化型水性エマルジョン塗料が、研究・開発された。

【0003】 従来のこの焼付硬化型水性エマルジョン系塗料としては、塩化ビニル樹脂を主成分とする塗料が代

表的である。しかし、この焼付硬化型水性エマルジョン系塗料としては後述の問題点等により実用化は困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、このような従来の焼付硬化型水性エマルジョン系塗料にあっては、通常粒子周りの水分量が少なくなると、すぐに融着し膜を形成する。この為、焼付けにおいては熱まわりの良い又は熱風の直接あたる表面にまず膜が形成されるため、焼付硬化中の熱履歴による内部水分の蒸発に伴う塗膜膨れ（プリスター）や体積収縮による塗膜割れが発生していた。又規定焼付後の塗膜内部に残る水分の経日蒸発による体積収縮でも塗膜割れが発生するという問題点があった。更に塩化ビニル樹脂は、焼却発生ガスとリサイクルの観点から問題になっており、その代替技術が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明は、このような従来の問題点を解決するためになされたものであり、水性エマルジョンのゲル分率（架橋密度）を設定焼付温度条件に最適なゲル分率（架橋密度）すなわち93～97%とすることにより、上記問題点を解決する。すなわち、本発明の水性エマルジョン塗料組成物は、ゲル分率が93～97%である水性エマルジョン樹脂を20～50重量部含んでなる。更に本発明の塗膜形成方法は、被塗物に、水性エマルジョン塗料組成物を塗布し、次いで70～130℃の温度で5～30分焼付けし、硬化塗膜を形成することを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の水性エマルジョン塗料組成物の主樹脂として合成ラテックスであるスチレンブタジエン樹脂（SBR）が用いられるが、他にはアクリロニトリルブタジエン樹脂（NBR）、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルースチレン共重合体等も用いられる。添加剤として主樹脂以外に炭酸カルシウム、シリカ等の充填材や消泡剤、分散剤、増粘剤等を含有する。具体的一例としての成分系を後記の表1に示される。

【0007】 スチレンブタジエン樹脂は、スチレンーブタジエン共重合体であり、本発明においてはブタジエン含有量が35～40重量%の共重合体が特に好ましい。本発明の塗料組成物を構成する主樹脂である水性エマルジョン、例えばSBR（スチレンーブタジエン共重合体）エマルジョンは、基本的に三次元架橋している。ただし、合成品そのままの樹脂状態では、水分蒸発後も隣接エマルジョンとの融合は起こさない。従って、塗料塗布後、加熱乾燥させても良好な塗膜を形成できない。

【0008】 本発明者等は、前記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、主樹脂エマルジョンが水分蒸発後も隣接エマルジョンが融合を起こさないのは、主樹脂のゲル密度（架橋密度）が大きすぎることにその原因があるこ

とを見出した。そこで、本発明では特定の方法により主樹脂（初期樹脂）のゲル分率（架橋密度）を予じめ特定の値（93～97%）に調整し、この調整した樹脂を塗料組成物として構成することにより、前記課題を達成し得たものである。

【0009】すなわち、本発明では架橋密度を調整するため、連鎖移動剤（一般的なもの：例えば、アリル化合物、 CCl_4 、 CBr_4 、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素、アルキルメルカプタンスルフィド、スチレンダイマー等を用いて部分的に初期樹脂の架橋を切断する。尚、この連鎖移動剤の添加量調整により、本発明に用いるゲル分率（93～97%）を有する樹脂を塗料組成物の主樹脂とする。

【0010】本発明においてゲル分率とは、以下のよう

に定義される。

【数1】

$$\text{ゲル分率} = \frac{B}{A} \times 100$$

（ここでAは、上記溶剤抽出後の重量であり、Bは抽出前の重量である。）

なお、ゲル分率測定時の条件を、以下に記載する。

- ① ラテックスを30%に調整し、130℃×30分加熱し膜を形成する。
- ③ ①の膜を0.5 g秤量し、トルエン30cc中に入れ3時間振とうする。
- ③ #325メッシュ金網にて濾過する。
- ④ 濾過後の湿潤物を130℃×1時間加熱し水分除去する。
- ⑤ ④の重量/0.5×100がゲル分率となる。

【0011】このように、本発明におけるゲル分率を調整した主樹脂は、樹脂内部の架橋が部分的に切断されているので加熱時に融合し、膜を形成する。すなわち、本発明によれば、その構成を水性エマルジョン樹脂のゲル分率（架橋密度）を93～97%とした為、70～130℃の焼付条件にて塗膜の膨れや割れを発生させずに厚膜形成できると共に優れた耐チップ性が得られる。すなわち、本発明の水性エマルジョン塗料組成物は、被塗物に塗布し、焼付けることにより塗料の流動性、耐水性および耐湿性の向上が図られる。また、焼付けにより配合した消泡剤および分散剤等の成分が、形成した膜外へ放出されるため均質な膜が形成されることにより、塗膜の耐久性が向上する。

【0012】本発明は一般的な自動車用の車体床裏及びホイールハウス内に使われる塩化ビニール樹脂を主成分とする塗料の代替も可能であり、脱PVC剤としての利用も可能となる。上記のように、本発明の水性エマルジョン樹脂のゲル分率は93～97%である。ゲル分率が93%未満の場合、焼付硬化後の塗膜は、その内部が液状であり、また塗膜表面にはプリスターが発生しており不都合である。また、ゲル分率97%超の場合、焼付硬

化後の塗膜がもろく、また塗膜表面には割れ（クラック）が発生しており不都合である。従って、本発明では、上記範囲のゲル分率のエマルジョン樹脂が採用される。

【0013】本発明の組成物中のエマルジョン樹脂は、20～50重量部配合される。配合量が20重量部未満の場合、加熱時（又は水分揮発時）に樹脂の凝集力が弱い為に塗膜割れが発生してしまい、塗膜の物性低下も起こる。一方50重量部を超えると、凝集力が強くなるために水分揮発を妨げ、膨れが発生する。従って、上記配合割合が採用される。

【0014】本発明の塗料組成物における、ゲル分率が93～97%の水性エマルジョン樹脂は、一般的に次のように調整できる。例えば、SBRを例にとれば、一般にSBRは、スチレン（S）、ブタジエン（B）、不飽和カルボン酸及び他のモノマーを乳化剤の存在下で触媒を用いて乳化重合することによって得られる。この乳化重合時に前述の連鎖移動剤を添加（水中添加）することにより、ゲル分率93～97%の水性エマルジョン樹脂を得ることができる。このようにゲル分率（架橋密度）を調整した樹脂は、新規な樹脂である。

【0015】前記のように、本発明においては、主樹脂としてSBRを代表的に用いることができるが、その他、NBR等を用いることができる。SBRとしては、ブタジエン含有量が35～40重量%の樹脂を好ましく用いることができる。

【0016】本発明の塗料組成物は、塗膜形成成分として前記特定ゲル分率の樹脂並びに着色顔料各種の添加剤及び揮発性成分（水）を適宜の割合で含んでなる。添加剤としては、充填剤（例えば炭酸カルシウム、有機繊維（パルプ粉））、消泡剤（例えばプロセス油）、分散剤（例えばアクリル酸系ポリマー）、増粘剤（例えばビニルピロリドン共重合体）および密着成分（例えば、ウレタンプレポリマー）等を配合できる。

【0017】上記のごとき原料を配合することで本発明の焼付硬化型水性エマルジョン系塗料（組成物）が製造される。本発明の焼付硬化型水性エマルジョン塗料（組成物）の被塗物は種々の鋼板、例えば冷延鋼板、熱延鋼板、表面処理鋼板若しくはアルミニウムをリン酸亜鉛処理後下塗り塗装を塗布したものに適用できる。

【0018】本発明の焼付硬化型水性エマルジョン系塗料は、未硬化の場合、液状でありこれを適当な手段、例えば塗布、吹き付け等により上記被塗物に付着したのち焼付硬化せしめる。この組成物を硬化せしめる条件は各成分の種類、使用量によって異なるが、通常は70～130℃の温度にて5～30分処理すれば良い。又本発明の組成物を塗布あるいは吹き付ける厚みは特に制限は無いが通常0.3～2mm程度で充分である。これらにより得られた塗膜は、焼付硬化時並びに経日の水分蒸発により塗膜の膨れ、割れなどが発生せず、自動車の車体床

裏やホイールハウス内にて要求される耐チップング性、防錆性を有することができる。

【0019】以下、更に実施例により本発明を更に説明する。

A. ゲル分率93%の水性エマルジョン樹脂(SBR)の製造

スチレン、ブタジエン、不飽和カルボン酸及び他のモノマーを乳化剤の存在下でラジカル重合触媒を用いて乳化重合させる際に、上述のゲル分率の式にて表される93%ゲル分率となるような適当量の連鎖移動剤を添加する。尚、上記により合成された樹脂で乾燥塗膜を造り、トルエン(他にキシレン、アセトン等でも可)により低分子量樹脂を抽出した残りが93%になることを確認して、ゲル分率93%の水性エマルジョン樹脂(SBR)を製造した。

【0020】B~C. ゲル分率94%、97%の水性エマルジョン樹脂(SBR)の製造

ゲル分率が各々94%、97%となるように、連鎖移動剤の量を調整する以外は、上記Aと同様にしてゲル分率94%と97%の水性エマルジョン樹脂を各々製造した。

【0021】D~E. 上記A~Bの記載に準じて比較例1および比較例2で用いるゲル分率89%およびゲル分率98%のSBRエマルジョンを得た。

【0022】次に実施例及び比較例について説明する。表1に示す原料を所定量配合し、焼付硬化型エマルジョン塗料(組成物)を調製した。表1中、消泡剤はプロセス油であり、分散剤はアクリル系ポリマーであり、増粘剤はビニルピロリドン共重合耐であり、密着成分は、ウレタンプレポリマーである。

【0023】この組成物を冷間圧延鋼板のテストピース(70×150×0.8mm)をリン酸亜鉛処理液で化

成処理後電着塗料を膜厚20μmとなるように塗装した後、170℃で20分焼付けた。これにより得られたテストピース上に膜厚2000μmとなるように塗装し、80℃×7分、及び120℃×15分間焼付硬化させ塗膜の膨れ、割れの有無を確認した。

【0024】尚、図1はこの実施例において形成した塗膜構成を模式的に示すものであり、鋼板1上には順次電着塗膜2、焼付硬化型水性エマルジョン系塗料3が積層して形成されたこととなる。又、このようにして得られた塗装物を試験片として、耐チップングについて評価を行なった。上記塗膜膨れ、割れの有無評価及び耐チップング性評価の結果について表1に示す。

【0025】耐チップング試験

SAE J400 (Test for Chip Resistance of Surface Coating) の規定に準拠したグラベロメータよりエア厚0.3293MPaにてJISA5001(道路用碎石)に規定される6号碎石500gを試験片にショットする。これらの操作を5回繰り返した後、JISZ2371に規定される塩水噴霧試験を72hr実施し、錆点数について評価を行なった。

評価は○:錆点9点、×:錆点1点以上

ゲル分率(架橋密度)が大きすぎると膜自体がもろくなりがちクラックも発生するため膜が破壊され素地傷発生大となり、耐チップング性が劣る。ゲル分率(架橋密度)が小さすぎると膜自体が柔らかすぎてチップングのエネルギーを膜が吸収しきれない為に素地までの傷が発生か、かつ膨れ(プリスター)が発生する為耐チップング性が劣る。

【0026】

【表1】

(重量%)

		実施例 比較例				
		1	2	3	4	5
水性エマルジョン樹脂 (SBR系)	A ゲル分率93%	30.0	—	—	—	—
	B ゲル分率94%	—	30.0	—	—	—
	C ゲル分率97%	—	—	30.0	—	—
	D ゲル分率89%	—	—	—	30.0	—
	E ゲル分率98%	—	—	—	—	30.0
炭酸カルシウム		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
有機繊維(パルク粉)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
消泡剤+分散剤+増粘剤		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
密着成分		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
着色顔料		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水		24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
焼付後の塗膜の状態 (80℃×7分)		良好	良好	良好	内部が 液状	もろい
焼付後の塗膜の表面状態 (120℃×15分)		良好	良好	良好	ガラス 発生	割れ (クラック) 発生
耐チップング性*		○	○	○	×	×

*) 耐チップング性の評価: ○ 問題なし、× 鈍点有能となる。

【0027】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、その構成をゲル分率(架橋密度)93~97%の樹脂から成る水性エマルジョン系塗料としたため、70~130℃の焼付条件において、塗膜の膨れや割れを抑制し目的とする耐チップング性や防錆性を確実に得ることができるという効果が得られる。更に上記共通の効果に加えて、環境対応として脱PVC剤としての利用が可

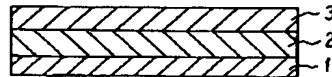
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における塗膜構成を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 鋼板
- 2 電着塗膜
- 3 焼付硬化型水性エマルジョン塗料組成物塗膜

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 久
東京都中央区日本橋人形町2-22-1 株
式会社パーカーコーポレーション内

(72)発明者 藤本 哲生
東京都中央区京橋1-10-1 アサヒゴム
株式会社内

(72)発明者 衛藤 浩文
東京都中央区京橋1-10-1 アサヒゴム
株式会社内

(72)発明者 水野 哲志
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 伊藤 晴弘
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 服部 努
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 4J038 BA022 CA041 CA071 CC041
CG141 CG142 CG161 CJ021
DG001 HA286 JA01 KA07
KA08 KA09 MA08 MA10 NA03
NA11 PA19 PB07